

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(Hei 01-040393)

(11)Publication number : 64-040393

(43)Date of publication of application : 10.02.1989

(51)Int.Cl.

B41N 3/08

(21)Application number : 62-196561

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1987

(72)Inventor : UCHIDA TOSHIO  
AOSHIMA KOJI  
MATSUMOTO HIROSHI

## (54) DAMPENING WATER COMPOSITION FOR PLANOGRAPHY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a printing effect comparable or superior to that of isopropyl alcohol (IPA)-containing dampening water and solve environmental hygienic problems, by causing a dampening composition to have a specified dynamic surface tension and a specified viscosity.

CONSTITUTION: A dampening water composition for planography is prepared which does not contain IPA and which shows, upon formation of a new surface thereof on a printing plate, a dynamic surface tension within 10-1 of 30W45dyne/cm at 15° C and a viscosity of 2.0W7.0cSt at 15° C. For this purpose, the dampening water composition comprises 0.5W15wt.% of a water-soluble organic solvent selected from an alcohol, a polyhydric alcohol, an ether and an ester and having a vapor pressure at 20° C of not more than 20mmHg, as an agent for lowering the dynamic surface tension. The composition also comprises about 0.005W10wt.% of water-soluble high molecular weight compound such as carboxymethyl cellulose, carboxymethylated starch and polyvinyl pyrrolidone, as a thickener for causing the viscosity of dampening water to be 2.0W7.0cSt (15° C).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2691403号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 12 月 17 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1997) 9 月 5 日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 3/08	1 0 1		B 4 1 N 3/08	1 0 1

発明の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-196561	(73) 特許権者	999999999 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	昭和62年(1987) 8 月 6 日	(72) 発明者	内田 敏夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士 写真フイルム株式会社内
(65) 公開番号	特開平1-40393	(72) 発明者	青島 浩二 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士 写真フイルム株式会社内
(43) 公開日	平成 1 年 (1989) 2 月 10 日	(72) 発明者	松本 博 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士 写真フイルム株式会社内
前置審査		(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外 5 名)
		審査官	中村 圭伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷用湿し水組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

1. 水、増粘剤および水溶性有機溶剤を含む平版印刷用湿し水組成物において、印刷版上に該組成物の新しい表面が生成してから、遅くとも $10^{-1}$ 秒後の前記組成物の動的表面張力が温度 $15^{\circ}\text{C}$ で、 $30\sim 45\text{dyne/cm}$ の範囲にあり、かつ前記組成物の粘度が、温度 $15^{\circ}\text{C}$ で、 $2.0\sim 7.0$ センチストークスの範囲であることを特徴とするイソプロピルアルコールを含まない平版印刷用湿し水組成物。

2. 湿し水組成物の動的表面張力を低下せしめるため、アルコール、多価アルコール、エーテル、エステルから選択され、かつ $20^{\circ}\text{C}$ における蒸気圧が $20\text{mmHg}$ 以下である水溶性有機溶剤を $0.5\sim 15$ 重量%含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

3. 湿し水の粘度を $2.0\sim 7.0$ センチストークス ( $15^{\circ}\text{C}$ )

2

の範囲に調整するための増粘剤が、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ソーダ、アルギン酸プロピレングリコール、トラガントガム、クリスタルガム、ヒドロキシエチル化デンプン、ヒドロキシプロピル化デンプン、リン酸デンプン、酢酸デンプン、カルボキシメチル化デンプン、カルボキシエチル化デンプン、シアノエチル化デンプン、ジアルデヒドデンプン、サイクロデキストリン、分岐サイクロデキストリン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルマレイン酸共重合体、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、酢酸ビニルアクリル酸共重合体、ポリビニルアルコールマレイン酸共重合体、ポリビニルメチルエーテル、スチロールマレイン酸共重合体、スチロールクロトン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタアクリル酸

塩、及びこれらの誘導体から選択された水溶性高分子化合物を約0.005～10重量%含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

4. 増粘剤が、カルボキシメチルセルロースであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

5. 増粘剤が、ポリビニルピロリドンであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

6. 増粘剤が、カルボキシメチル化デンプンであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

7. 水溶性有機溶剤が、オクチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の平版印刷用湿し水組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### （産業上の利用分野）

本発明は、平版印刷用湿し水組成物に関し、さらに詳しくは、モルトンレスローラーを使用した連続給水タイプの湿し水装置に好ましく用いられる湿し水組成物に関するものである。

#### （従来の技術）

平版印刷は、画線部に対応する箇所を感脂性面とし非画線部に対応する箇所を親水性面とした刷版を用いて印刷を行なう印刷方式である。すなわち、インキを感脂性面に付着させ、湿し水を親水性面に付着させ、インキと水との互いに反発しあう性質を利用して印刷を行なうのである。しかし、インキと湿し水とは適度にバランスをとって版面に供給しなければならない。

湿し水を与えすぎると、インキの過度の乳化を招いて水負けの原因となり、乾燥を遅らせて裏うつりの原因になる。一方、湿し水の供給量が少なすぎると非画線部にインキが付着して地汚れなどの原因となる。

湿し水の初期の目的は印刷中に発生する地汚れを防止することであり、このためクロム酸塩類を使用し、さらにメタリン酸やアラビアゴムを併用して、印刷技術者自身が作成することが多かった。その後印刷品質及び印刷作業性を向上させるために種々のタイプの給水装置が開発され、これに伴い湿し水も大幅に変わってきて、単に汚れをとるためではなくいろいろな機能が要求されると同時に、環境問題にも対応できるようなものになってきた。

給水装置の変化についてみると、昭和35年にダールグレン（Dahlgren）によって発明された給水装置は画期的なものであり、日本には昭和40年頃から輸入され、水の代わりにIPA（イソプロピルアルコール）を含む水溶液が初めて湿し水として使われた。最初はIPAは25%程度使用されていたが、印刷適性や環境問題の点から徐々に減少して5～15%で使用されるようになった。水の代わりにIPAを使うことにより、水を薄膜で供給できるこ

とが認識され、印刷品質の向上・高速化・自動化への対応について適切であることがわかり、ダールグレンの特許がきれるころから数々の連続給水装置が相次いで国内外の印刷機メーカーによって開発された。

ダールグレン以降開発されたほとんどの連続給水装置は、ダールグレンのようなインキ着けローラに水を送るインカー給水方式ではなく、インキ着けローラから独立したゴムローラによって水を送る版面給水方式であり、各印刷機メーカーによって、ローラ材質・ローラ本数・構成・逆スリップニップの有無・ライダローラの有無・インキ着けローラと水着けローラの間のわたりローラの有無などの点でそれぞれ異なっている。そしてどの給水装置も、開発当初からIPAを使用することを前提として設計されていた。

連続給水装置はIPAを使用することによってその特性が十分に生かされてくる。即ち、版に均一で最少量の湿し水を供給できる。版出し時に水の安定化が速いため、立上がりが速くなる（刷出しヤレの減少）。

このように連続給水装置にIPAを添加した湿し水の使用は一般化しているが、最近では水が絞れ、良好な刷り物が得られるということでモルトン方式やスリーブ方式にも使われているケースもしばしば見受けられる。しかしIPAを湿し水に添加使用する場合、次のような問題点がある。

まず第1に環境問題であり、取扱いに関して労働安全衛生法、消防法、下水道法等により制約を受ける。

労働安全衛生法（有機溶剤中毒予防規則）では、IPAを5%以上含有するものを使用する場合には同法の適用を受けるよう規定されており、湿し水に5%以上添加使用する時は局所排気装置を取付ける必要がある。

近年、特に有機溶剤中毒予防規則による環境規制が強化され、労働基準監督の立入りもあり、IPA濃度を5%以内とすることが義務づけられるようになった。

しかしIPA濃度を5%以内にした場合には、良好な印刷効果は得られず、高速化への対応の目的で開発された連続給水装置もその真価を十分に発揮することができない。

また、IPAは第四石油類アルコール類に指定されており、ガソリンなどと同様の取扱いが必要であり貯蔵や使用に際して消防法上の規制を受ける。

下水道法では排水の水素イオン濃度がpH5以下または9以上の場合や生物化学的酸素要求量（BOD）が600mg/l以上の場合には除害施設の配置が義務づけられている。IPAは後者に関連しており排水のpHだけでなくBODについても十分管理することが必要となる。

IPA使用のもう一つの大きな問題はコストである。連続給水装置を装備した両面4色オフ輪などではIPAの使用量及び経費は多大な量になり、印刷業者を悩ませている。

IPAのこのような問題点を改善するため、特公昭61-5

5480号公報には、アルコール含有量を10重量%以下にする工夫が行なわれている。しかしながら、IPAの含有量を低下せしめるだけでは、不十分である。有機溶剤中毒予防規則で定めている規定量は5重量%以下であるため含有量としては、まだ多すぎて不十分でありまたIPAを含有する限りIPAの蒸発による液濃度の不安定さの問題は避けられない。揮発性アルコールの揮発性の問題に対して、揮発性アルコールを除外すべく米国特許第3,877,372号明細書のブチルセロソルブを使う試みや、米国特許第4,278,467号明細書に示されたより多成分の混合物もある。この米国特許では、非イオン化合物を含有するIPAを含まない湿し水が示されている。特開昭57-199693号公報の内容も同様で2-エチル-1,3-ヘキサンジオールなどを含有する湿し水である。しかしながら、揮発性アルコールを含有しない湿し水の問題点としては、特にダールグレンのような連続給水タイプの湿し装置で印刷を実施してみると、①水絞りローラー（Metering roller）の表面にインキが付着して汚れとなり、水供給のバランスがくずれてしまうこと、②印刷を長く続けていくと印刷画像の網点の部分に絡みが発生してしまうこと、及び③湿し水装置の水幅、すなわち適正な印刷物が得られる湿し水目盛のラチチュードが狭くて、印刷作業がしにくいなどの欠点がある。

また、特開昭58-176280号公報にてアルコール、グリコールエーテルエステルから選ばれたIPA代替物と水溶性ポリマーを組合せた湿し水が示されているが、上記①水絞りローラー（Metering roller）のインキ付着汚れや②印刷画像の絡み、③水幅が狭いなどの問題が依然として残っており、IPAを完全に代替できる性能は得られていないのが現状である。

また米国特許第4,641,579号明細書のように、ブチルセロソルブと増粘剤（Thickening Agent）とを含有する湿し水も示されているがブチルセロソルブは、第2種有機溶剤に含まれ人体に対して有害であり、皮膚から吸収されやすいばかりでなく、腎障害、神経障害などの危険をはらんでいる。低濃度であっても長期間使用することは好ましくない。このようにこれまでIPA代替湿し水として開示されてきたものはその数が多いが印刷性能上の問題点、解決すべき課題があり、完全なIPA代替湿し水は得られていないのが現状である。

（発明が解決しようとする問題点）

したがって本発明の目的は、IPAを全く含有しないIPA代替湿し水を提供することである。

本発明の他の目的は連続給水タイプの湿し装置に使用した場合、IPA含有湿し水に比較して同等以上の印刷効果を有するIPA代替湿し水を提供することである。

本発明の他の目的は、人体に対して安全性の高いIPA代替湿し水を提供することである。

本発明の他の目的は、蒸発が少なく液の組成変化の少ないIPA代替湿し水を提供することである。

本発明の他の目的は、湿し水の使用液の状態で臭気の少ないIPA代替湿し水を提供することである。

本発明の他の目的は、安価なコストが実現できるIPA代替湿し水を提供することである。

（問題点を解決するための手段）

本発明者は、これらの問題点を改善するためイソプロピルアルコールを含有する湿し水の物性を種々解析した結果、IPA含有湿し水の重要な物性として2つのポイントを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は水、増粘剤および水溶性有機溶剤を含む平版印刷用湿し水組成物において、印刷版上に該組成物の新しい表面が生成してから、遅くとも $10^{-1}$ 秒後の前記組成物の動的表面張力が温度 $15^{\circ}\text{C}$ で、 $30\sim 45\text{dyne/cm}$ の範囲にあり、かつ前記組成物の粘度が、温度 $15^{\circ}\text{C}$ で、 $2.0\sim 7.0$ センチストークスの範囲であることを特徴とするイソプロピルアルコールを含まない平版印刷用湿し水組成物に関する。

本発明における第1のポイントは湿し水の動的表面張力の要因である。IPA含有湿し水と同等の印刷適性を付与させるためには、新しい表面が生成してから遅くとも $10^{-1}$ 秒後の動的表面張力が温度 $15^{\circ}\text{C}$ で、 $30\sim 45\text{dyne/cm}$ の範囲にあるような液物性を有する湿し水でなければならないことが明らかになったのである。ここで動的表面張力について簡単に説明する。

動的表面張力については、界面に関する成書に説明されている定義として、たとえば“界面およびコロイド科学（Surface and Colloid Science）”3,p28（1971年）ウィレイ インターサイエンス（Wiley Interscience）でのデファイら（R.Defay,G.Pétre）の解説がある。

この解説には「溶液の表面が突然上げられ、内部の液が表面に出て来たとき、新しくできた表面の組成は、この上げ方が充分速いなら、溶液内部の組成と同じである。すなわち溶質の拡散速度に比べて、表面積の上げ方が速いなら、新しくできた瞬間の表面の状態は経時ゼロ（zero age）にあり、経時ゼロの表面張力を純動的表面張力（pure dynamic surface tension）という。表面が経時（aging）するにしたがって、表面張力が低下してくるがこの過渡的な個々の値を中間の動的表面張力（intermediate dynamic surface tension）という。そしてこのようにして動的表面張力は、純動的表面張力値から、次第に下っていき、平衡の値に達する。この最終平衡値のことを静的表面張力（static surface tension）という。」と記載されている。

以上の現象を簡単に説明すると第1図のようになる。すなわち新しい表面が生成してからの経時時間 $t$ によって表面張力（ $\gamma$ ）の値が変化してくるのである。新しい表面が生成した瞬間すなわち経時時間ゼロ（ $t=0$ ）では、吸着の全然ない、内部液と同一濃度の表面の示す $\gamma_0$ という純動的表面張力の値をもつが時間 $t_1$ が経過すると、 $\gamma_1$ という動的表面張力をもつということになる。

この定義は、ほかの大部分の参考書においても同様である。

以上のように平衡に達していない表面張力について、あらためて考えてみると、従来の数表や便覧類、に表示されている値がどのように状態に対応する値なのか見直してみる必要にせまられる。これらの表に与えられている値は、測定時の濃度、温度に対応した値であるが、いずれも“静的”表面張力( $\gamma_s$ )である。これまでの湿し水に関する特許公報にみられる“表面張力”という言葉、物理量も $\gamma_s$ の値である。すなわち表面張力が平衡に達した値であり、“静的”表面張力についての議論をしていたのであった。従来の表面張力の測定法は、ドゥニューイ(Du Noüy)の輪環法やウィルヘルミィプレート(Wilhelmy plate)法、毛管上昇法などがその代表的なものであるが、これらは、いずれも“静的”表面張力を測定していたのである。

一般的に言って、動いているものの変化しつつある現象を追跡し測定することは、静止しているもの、平衡状態に達している現象の測定よりはるかに困難であるから、界面現象によらずどの領域でも、時間( $t$ )の因子(factor)の入った $d$ 【物理量】/ $dt$ という値の測定を基本にした研究は、非常に少ないのが実状である。界面化学の成書でも、動的表面張力や、吸着の速度論などにさいているページ数は非常に少ない。しかしながら、界面現象に限って考えてみても、界面の性質をコントロールして実用上の界面現象をうまく処理したいと願う場面は、“動いている”系の方が多いのが現実である。たとえば、印刷機上での湿し水の挙動を考えた場合も当てはまる。すなわち、オフセット枚葉印刷機で1時間当り13000回転、オフセット輪転機では1時間当り50000回転の高速で回転するプレート・シリンダー(版胴)に対して、これと接触回転している湿し水供給ローラーはこれ以上の回転スピードで高速回転することになる。したがって湿し水は高速回転する湿し水ローラーで瞬間的に新しい表面が、次々に生成されていかねばならない。この時の湿し水が新しい表面 $1\text{cm}^2$ を生成するまでの時間を換算してみると $10^{-3}$ 秒の程度になる。言い換えれば高速回転する印刷機上での湿し水の拡がり、表面自由エネルギー、すなわち表面張力を考える時、“動的”表面張力が重要であり従来からの“静的”表面張力では全く対応できないことが理解できる。

以上のことが非常に良く説明できる一例として次の現象が挙げられる。IPA含有湿し水の優れた印刷効果はIPAを添加することによって湿し水の表面張力が低下し濡れ性が向上するためだと従来から言われてきた。そこで表面張力を低下させるために、IPA代替物として界面活性剤を添加している例がこれまでの特許公報に多く見られる。界面活性剤を添加した湿し水の表面張力をたとえばドゥニューイ(Du Noüy)輪環法で測定してみると、確かにIPA含有湿し水と同等の低い表面張力の値が得ら

れる。しかしこの湿し水を使って、たとえばダールグレン方式の湿し水供給装置で実際の印刷を行なってみると良好な印刷はできず、いろいろな印刷トラブルが発生する。水絞りローラーや水元ローラー(クロム・ローラー)には印刷インキが付着してひどい汚れになるばかりでなく、印刷物も地汚れが発生してしまう。

そこで界面活性剤入り湿し水とIPA含有湿し水の動的表面張力を比較するためにたとえばCAHN社(U.S.A.製)の動的表面張力測定装置(NOW-INSTANT WILHELMY DYNA MIC SURFACE TENSION ACCESSORY)で両者を測定してみると非常に大きな差異があることが明らかになった。このCAHN社の動的表面張力測定装置は新表面生成からの経時時間が $10^{-1}$ 秒後の動的表面張力を測定できる装置である。測定の結果、IPAを含有した湿し水の動的表面張力は静的表面張力(Du Noüy輪環法での測定値)とほとんど同等の値を示したのに対して、界面活性剤を含有させた湿し水の動的表面張力は約 $71\text{dyne/cm}$ で純水の表面張力 $72.5\text{dyne/cm}$ とほとんど同じになってしまい、界面活性剤の表面張力を低下させる機能がほとんど無効になってしまっていることが明白になったのである。界面活性剤含有の湿し水の動的表面張力(経時 $10^{-1}$ 秒後)が、ほとんど低下していないことと、前述のように界面活性剤含有の湿し水で印刷がうまくいかないことは、非常によく対応していて整合するのである。印刷機上での湿し水は印刷中は常に動的状態にあり、湿し水供給ローラーによって新しい表面が生成してから $10^{-1}\sim 10^{-3}$ 秒後の経時で、所望の表面張力まで低下していることが必要なのである。この点に関してIPA含有湿し水では、全く問題なく表面張力が低下している。界面活性剤入り湿し水では、この動的表面張力はほとんど低下していないために、実用印刷に大きな支障をきたすと考えられる。

言い換えればIPA含有湿し水は印刷機の高速回転スピードにも対応して表面張力を低下させる機能があるので、平版版面やローラーもよく水に濡れて優れた印刷効果に寄与できるが、界面活性剤を用いた湿し水は、高速回転する印刷機上では何ら表面張力低下機能を有していないため、前述の印刷トラブルを生じてしまうのである。

新しい表面が生成してから、どのくらい経時した時の動的表面張力が問題になるかについて考察してみると、これは印刷機上で新しい表面がどのくらいのスピードで生成するかに依存する。言い換えれば印刷機の回転数、版胴の直径、湿し装置での湿しローラーの直径などに依存するわけであるが、種々のサイズの印刷機について計算してみると、新表面生成からの経時が少なくとも $10^{-1}$ 秒後の時点で、必要な表面張力の値まで低下していることが必要であることが明らかになる。本発明において、動的表面張力の経時条件を新表面生成から $10^{-1}$ 秒後に定めたのはこのような根拠によるものである。

次に、本発明の動的表面張力の値について説明する。

動的表面張力の値は30dyne/cm～45dyne/cmの範囲まで低下させるのが好ましい。それは、インキの浮き汚れの防止、平版版面への水の濡れ性向上がその主な理由である。平版の版面上で、湿し水とインキとがバランスを保って画像を形成する時、インキの表面張力にくらべて水の表面張力が大きすぎると、インキがうすい膜となって湿し水の表面へ拡散する現象が発生する。この油膜の水表面上への拡がりを予測するメジャーとしてスプレディング係数（Spreading coefficient）も用いられるが、簡便な方法としては、種々の表面張力をもつ湿し水を調整し、よく練ったインキをこの湿し水表面に滴下し油膜の拡がりを調べる方法がある。この方法により、油膜の拡がりの起こらない湿し水の表面張力の値を調べてみると、45dyne/cm以下になる。湿し水の動的表面張力低下は水に有機溶剤を添加するなどの方法で達成するわけであるが、水溶液のため30dyne/cmが限界であり、30dyne/cm～45dyne/cmの範囲で良好な印刷効果を得ることができる。

このように湿し水の動的表面張力を低下することのできる水溶性の有機溶剤としては、アルコール類、多価アルコール類、エーテル類、エステル類等を挙げることができる。

アルコール類としては、たとえば、正ブチルアルコール、正アミルアルコール、正ヘキシルアルコール、2-メチルペンタノール1、第二ヘキシルアルコール、2-エチルブチルアルコール、第二ヘブチルアルコール、ヘプタノール3、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、等がある。多価アルコール類としては、たとえば、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、ジエチレングリコール、等

エーテル類としては、たとえば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ正ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ正ヘキシルエーテル等がある。

エステル類としては、たとえば、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル等がある。

これらの水溶性有機溶剤は、動的表面張力低下機能を付与するために、湿し水に含有させるものであるから、できるだけ少量添加ですませることが好ましいことは言うまでもない。本発明者は少量添加で、動的表面張力低下機能の大きい水溶性有機溶剤を検討した結果、水に対する溶解性の低い有機溶剤ほど少量の添加で動的表面張力を大きく低下させることができることを見出した。20℃の水に対する溶解度が約0.5～80重量%、好ましくは、0.5～10重量%の有機溶剤ならば、少量の添加で、その動的表面張力を大きく低下させることができる。

本発明の湿し水の使用液では、これらの水溶性有機溶剤を約0.5～15重量%含有することができる。

また、印刷作業環境の観点から、人体に対する安全性の高い湿し水であることが好ましい。有機溶剤は「有機溶剤中毒予防規則」（以下、有機則と記す）によって、安全対策が義務づけられている。有機溶剤は数百種以上あると言われているが、人体に対して有害な物質であることが明らかであること、および現に比較的広い範囲において使用されていることの基準により、54種類が有機則の規制の対象になっている。

本発明で用いる有機溶剤は、安全性の観点から、有機則の適用を受けない水溶性有機溶剤であることが好ましい。

また、印刷作業環境を考えると、不快臭のものは好ましくなく、無臭に近いものが好ましい。さらに、湿し水の液組成を安定化させるために、蒸発しにくい有機溶剤が好ましく、蒸気圧の低いもの、たとえば、20℃における蒸気圧が20mmHg以下、さらに好ましくは、5mmHg以下の有機溶剤が好適に用いられる。

さらにつけ加えるに、湿し水は、印刷機上で、常に印刷インキと接触するため、用いる有機溶剤は、平版用印刷インキに対して不活性であることが好ましく、インキ中の顔料、染料、その他の添加剤が湿し水中に、“泣き出す”ようなものでは、長い印刷の場合に、必ずトラブルを引起くので好ましくない。

このような種々の観点から、動的表面張力を低下させるための水溶性有機溶剤としては、オクチレングリコール、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ正ヘキシルエーテル等が、さらに好ましい。

第2のポイントは湿し水の粘度の要因であり、IPA含有湿し水の液物性を解析したところ明らかになったものである。水にIPAを添加していくとその粘度は徐々に増加しIPAの含有率が約50%の領域で粘度のピーク値をもって、それ以上IPAの含有率を増すとまた粘度は低下してくる。水にIPAを添加することによるこの増粘現象は水とIPAとの水素結合に起因していると推定される。

次に湿し水の粘度がなぜ重要であるのかを考察してみる。連続給水方式でローラーのニップ間を水が通過するわけであるが、ローラーのニップは一方はクロムローラー、他方はゴムローラーになっており、水が通過するニップ間のすきまはゴム層が凹んでできるものである。

この部分の特性は、一般的には、ころがり接触している曲面間に流体が介在している問題として扱うことができる。すなわち、ニップ部分に流体が存在するため、流体がニップを通過する時、ある圧力分布をもち、その圧力分布に応じてローラーの表面が変形を受ける。この変形によって流体の通路が変り、その圧力分布が変るといふ具合に、流体の圧力分布とニップ部分のローラー表面変形のつり合いが成立している。この現象は弾性流体潤

滑EHL (Elasto Hydrodynamic Lubrication) と呼ばれているが、このEHL理論によれば、ニップ部分を通過する湿し水の最少厚さは湿し水の粘度、平均ローラー周速、相対曲率半径、ニップ線圧、等価弾性係数などの関数である。すなわち、湿し水ローラーニップを通過する湿し水の厚さは、湿し水の粘度が高くなると、増すことになる。湿し水がゴムロール、金属ロールのニップ間を通過して、一定量の安定した水膜を確保するためには湿し水自身が一定以上の粘度を有する必要があることが、このEHL理論で裏付けられる。IPAを含有する湿し水はIPAの含有量によって、1.2〜3センチストークス (15°C) の粘度を有しているために、ローラーニップ間を一定の水膜として通過することができ、良好な印刷効果が得られているのである。湿し水の「粘度」は、連続給水方式における「水の汲みあげ効果」「水の転移効果」を与えていると言うことができる。

湿し水の粘度については、特公昭61-55480号や特開昭58-176280公報にその記載があり、本発明における粘度の効果と何ら矛盾するところではない。

しかしながら、特公昭61-55480号公報では、湿し水の粘度だけが注目されており、この公報記載の湿し水は、IPA含有湿し水に比較すると、印刷効果においてかなり劣っていることがわかった。すなわち特公昭61-55480号公報の実施例にみられるような湿し水を調製して印刷を実施してみると次のような大きな問題が発生することがわかった。①水紋りローラーの表面にインキが付着して汚れとなる。②湿し水中にインキが溶け出して湿し水自身がインキの色に着色してしまう。③ブランケットの汚れがIPA含有湿し水に比較して多くなってしまい、印刷を長く続けると印刷紙へも地汚れが発生してくる。④印刷スタート時には正常な印刷物が得られるが、1000〜1500枚ほど刷り続けていると印刷画像の網点の部分に「絡み」が発生してしまい、大量部数を安定して刷れない。⑤印刷物全体で、IPA含有湿し水に比較してドット・ゲインが大きい (メカニカル・ドット・ゲイン)。以上のような問題について実験を重ねた結果、湿し水の粘度だけを規定してもIPA含有湿し水の代替品とはなり得ないとの結論に達したのである。さらに、IPA含有湿し水の効能を解析すべく鋭意研究を重ねた結果、湿し水の物性として、動的表面張力と粘度の2因子がある領域にコントロールすることによりIPA含有湿し水と同等もしくはそれ以上の印刷効果が得られることが明らかにしたのである。すなわち、動的表面張力と粘度の

どちらか一方が所定の範囲外になると、非常に不十分な印刷効果しか得られないことが判明したのである。

本発明において用いられる増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ソーダー、アルギン酸プロピレングリコール、トラガントガム、クリスタルガム、ヒドロキシエチル化デンプン、ヒドロキシプロピル化デンプン、リン酸デンプン、酢酸デンプン、カルボキシメチル化デンプン、カルボキシエチル化デンプン、シアノエチル化デンプン、ジアルデヒドデンプン、サイクロデキストリン、分岐サイクロデキストリン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルマレイン酸共重合体、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、酢酸ビニルアクリル酸共重合体、ポリビニルアルコールマレイン酸共重合体、ポリビニルメチルエーテル、スチロールマレイン酸共重合体、スチロールクロトン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダー、ポリメタアクリル酸塩、及びこれらの誘導体から選択された水溶性高分子化合物を挙げることができる。これらは単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。

これらの増粘剤を含む湿し水の粘度は、pH、塩類の添加、攪拌の強度、温度等に影響を受けるのは、もち論であるが、水溶性高分子化合物の分子量により大きく変化する。したがって、湿し水の粘度が温度15°Cで2.0〜7.0センチストークスになるように増粘剤の濃度を調整しなければならない。これらの増粘剤の添加量は、増粘剤の種類にもよるが、湿し水組成物の約0.005〜10重量%が適当である。

本発明において、pHの調整には通常の湿し水に使用している酸は全て使用できる。例えば、磷酸クエン酸、グルコン酸などの有機化合物や硝酸、硫酸、重クロム酸などの無機化合物と上記の酸のナトリウム塩及びアンモニウム塩などが使用できる。

尚、pHを3.0以下にすると水溶性化合物水溶液の粘度は減少し、効果が減少する。

また上記、本発明の平版印刷用湿し水組成物は、連続給水方式に好ましく用いられるのみならず、コンベンショナル方式 (モルトン方式など) にも使用できる。

(実施例)

次に本発明を実施例により具体的に説明する。なお%は特に指定のない限り重量%を示すものとする。

実施例1

13

14

本発明液 A	純水	100.0 重量部
	カルボキシメチルセルロース (平均分子量146000~153000) (商品名セロゲンBS-第一 工業製薬(株)製)	0.01
	オクチレングリコール	1.00

上記の湿し水の粘度はB型粘度計で15°Cにおいて2.56センチストークスであった。また新表面生成 $10^{-1}$ 秒後の動的表面張力は43dyne/cmであった。連続給水方式の湿し装置を装備したオフセット印刷機ハリス・オーレリア125(丸紅ハリス印刷機械(株)製)により印刷テストを行なったところ、水絞りローラーは全く汚れず、印刷\*

\*物の汚れもなく、調子再現性の優れた印刷効果が得られた。また湿し水へのインキのブリードがなく、3万枚印刷を行なった後も、湿し水のインキによる着色はほとんどなく無色透明のままであった。比較テストのために比較液Bを湿し水として用いて同じ印刷条件で印刷した。

比較液 B	純水	80 重量部
	イソプロピルアルコール (IPA)	20 "

本発明液Aは比較液Bとほとんど同じ性能を示すことがわかった。ブランケットの汚れなどは、むしろ本発明液Aの方が若干良好であった。なおインキは大日本イン\*

※キ(株)のスペースカラーCAPS-G Nタイプマゼンタを用い、印刷版は富士写真フィルム(株)製PS版(FPS-II)を製版して使用した。

< 表 1 >

## 実施例2

	No.1 本発明湿し水 (C)	No.2 比較テスト液 (D)	No.3 比較テスト液 (E)	No.4 比較テスト液 (F)	No.5 比較テスト液 (G)
イソプロピルアルコール n-ヘキシルセロソルブ オクチレングリコール ジプロピレングリコール	1.20	25	—		
シリコンエマルジョン型消泡剤KM-73 (信越化学社製) アニオン系界面活性剤ラビゾール(日本油脂社製)			0.001	0.03	
カルボキシメチルセルロースセロゲンBS(第一工業製薬社製) ヒドロキシエチルセルロースA5000(フジケミカル社製、平均分子量17万)	0.01		0.001		0.01
純水	98.79	75	99.998	99.97	99.99

< 表 2 >

	No.1 本発明湿し水 (C)	No.2 比較テスト液 (D)	No.3 比較テスト液 (E)	No.4 比較テスト液 (F)	No.5 比較テスト液 (G)
動的表面張力( $10^{-1}$ 秒後)15°Cdyne/cm	43	34.5	70.5	68.5	71.5
静的表面張力15°C(Du Noüy法) dyne/cm	42	34.0	32.0	34.5	72.0



		No.1 本発明湿し水 (C)	No.2 比較テスト液 (D)	No.3 比較テスト液 (E)	No.4 比較テスト液 (F)	No.5 比較テスト液 (G)
粘度15℃(センチトックス)		2.28	2.31	1.54	1.01	2.15
印刷 実技 性能	水紋りローラーの汚れ	○	○	△	××	△
	湿し水の着色	○	○	×	×	××
	ブランケット上のインキ汚れ	○-◎	○	×	××	△
	網点の絡み	○	○	△	×	×
	調子再現性	○	○	×	×	×
	湿し装置の水量調整ラチチュード	6.5	5.5	1.0	0.5	2.0
	印刷物の仕上り	○	○	×	××	××

<表1>に示すような組成物(単位:重量部)から成る湿し水を調整した後、その液物性を測定したところ<表2>のような液物性データが得られた。印刷機SPRINT L-225B(小森印刷機械(株)製、枚葉2色機)の連続給水型湿し装置コモリマチック(KOMORIMATIC)に

\*実施した。平版印刷版としては、オフセットPS版FPD-I I(富士写真フィルム(株)製)を4段クリア再現になるよう製版したものをを用いた。印刷インキは東洋キنگニューブライトG紅口(東洋インキ(株)製)を使用

て、これら7種類の湿し水を用いて、印刷実技テストを\*

印刷実技性能の評価基準は次の通りである。

- ◎ : 性能的に非常に優れているレベル。
- : 実用的に良好に使用できるレベル。
- △ : 性能的に若干劣るが実用範囲内の許容レベル。
- × : 性能的に問題で実用的に不可のレベル。
- ×× : 性能的に悪く実用からは程遠いレベル

また、表2の中で「湿し装置の水量調整ラチチュード」は水量を調整することのできる範囲「水幅」を示したもので、数字が大きいくほど「水幅」は広くなり、印刷しやすくなる。湿し水供給量を多くし過ぎると「水負け」現象が起こり、反対に湿し水量が少なすぎると「地汚れ」が発生するが、「水幅」とはこの「水負け」と「地汚れ」が発生しない範囲を湿し装置の水量目盛量の差で表示したものである。

印刷結果は<表2>のようになり、本発明の湿し水No.1はIPAを25重量%含有した湿し水No.2よりも、ブランケットの汚れは良好で、また湿し装置の水幅(水量調整のラチチュード)もIPA含有湿し水No.2より広く、IPA代替湿し水として十分な性能をもつことが確認された。

比較テスト液No.3は特公昭61-55480号公報に記載の処方から、IPAを除いたもので、No.2(IPA含有湿し水)に比べると、十分な性能が得られていないことがわかる。すなわち特公61-55480号公報の実施例1に記載の湿し水では、動的表面張力(70.5dyne/cm)が純水とほぼ同じであり、IPAをゼロにすることはできないことを

示している。

次に、テスト液No.4は、湿し水の表面張力を低下させるために、界面活性剤だけを添加したものである。ミュータリング・ローラーの汚れ、及びブランケット上のインキ汚れがひどく、印刷物にも地汚れが発生してしまい、全く実用にならない。液物性をチェックしてみると、静的表面張力は、確かに34.5dyne/cmまで低下しているが、動的表面張力は、純水(72.5dyne/cm)とほとんど変わっており、界面活性剤が、動的表面張力低下機能を有していないことが明白であり、これは印刷実技テスト結果とよく対応している。

次に、テスト液No.5では、増粘剤だけの効果を調べた。粘度を高くすることにより、水紋りローラーの汚れは減少することが、テスト液No.4との比較でわかる。ただし、テスト液No.5では、動的表面張力が低下していないため、水の上にインキの油膜が広がって、湿し水が著しく着色するトラブルが発生してしまっている。

実施例3

17	純 水	18	1 0 0 重量部
本 発 明 液 (H)	カルボキシメチル化デン	0.56	
	ブン商品名ビスガムN		
	日 澱 化 学 研 製		
	エチレングリコール	2.5	
	モノフェニルエーテル		
	下記アルミ版用湿し水濃縮	1.0	
	液 (エッチ液)		

アルミ版用湿し水濃縮液 (エッチ液)

硝酸亜鉛	90 g
リン酸 85%	8 ml
アラビアゴム液 14 Be	80 ml
水を加えて	1000 ml

上記の湿し水本発明液 (H) の粘度はB型粘度計で2.13センチストークス (15°C) であった。また、新表面生成10<sup>-1</sup>秒後の動的表面張力は41.5dyne/cmであった。 \* 一方、次の組成物から成る (C) 液を調整した。

(a) 液

ヒドロキシプロピルメチル	3.35 オンス
セルロース	
(Methocel F4M: Dow Chemical	
社 製)	95g (3.35 ounces)
水	3705g (1.0 quart)

(b) 液

湿し水用エッチ原液G7AV	70.9g (2.5 ounces)
(Rosos Chemical 社 製)	
ブチルセロソルブ	56.7g (2.0 ounces)
水	2721.6g (96 ounces)

(c) 液

(a) 液 99.2g (3.5 ounces)

(b) 液 2849.2g

水 1050 g  
計 3800 g (1 gallon)

(c) 液は米国特許第4641579号明細書の実施例1に示される湿し水を調整したものである。この湿し水

((c) 液) の液物性を調べてみると、粘度は15°Cで1.50

7センチストークスであり、新しい表面が生成してから10<sup>-1</sup>秒後の動的表面張力は48dyne/cmであった。

この (c) 液と本発明液 (H) とを比較するため、実施例1と同じ印刷条件で印刷実技テストを実施したところ、本発明液 (H) の印刷効果は良好であったが、

(c) 液では湿し水へのインキのブリードが多く、2万枚の印刷枚数で、湿し水の着色がひどく、水舟や湿し水循環パイプの汚れが目立った。この原因としては、

19

(c) 液の動的表面張力低下機能が不足していたためと考えられる。さらに(c) 液では印刷スタートから3000枚を越えた時点で、ミイータリングローラー(水絞りローラー)にインキが付着するようになり、さらに印刷を続行すると、印刷画像の網点部分に絡みが発生し調子再現トラブルを引き起こした。また、湿し装置の水幅を比較したところ、本発明液(H)では5.0のラチチュード\*

20

\*があったのに対して、(c) 液では、1.5のラチチュードしかなかったことは、湿し水の粘度が、(c) 液では不十分であることを示している。本発明液(H)では、(c) 液でみられたトラブルは全く発生せず、5万枚の連続印刷を安定に実施することができた。

## 実施例4

本発明液 (I)	純 水	1 0 0 重量部
	ポリビニルピロリドン	0.6
	P V P K-90	
	五協産業製	
	n-ブチルアルコール	3.5
	実施例3の湿し水(H)で 使用したアルミ版用 湿し水濃縮液	1

上記の湿し水、本発明液(I)の粘度は、B型粘度計で2.22センチストークス(15°C)であり、新表面生成10<sup>-1</sup>秒後の動的表面張力は、35dyne/cmであった。 ※

※ 一方、次のような組成の湿し水(d)液を調整した。(d) 液

水	1 1 4
Prisco R855 エッチング液	3
アルコール代替物 I	2
セロサイズQP-4400 1%溶液	9

ただし  
アルコール代替物 I は次の内容物から成るものである。

★ また、Prisco R855エッチング液は、市場から入手できる。

ジプロピレングリコール	3 2 重量%
2-エチル-1,3-ヘキサノール	1 8
ジオール	
n-ヘキシルセロソルブ	5
水	4 5

(d) 液は、特開昭58-176280号公報に記載されている実施例4を示している。この湿し水(d) 液の液物性を調べたところ、粘度は15°Cで1.61センチストークスであり、新しい表面が生成してから動的表面張力は、49

dyne/cmであった。

他方、IPAを含有した湿し水をブランクテストとして同時に評価した。このブランクテスト液(J)の組成は次の通りである。

21  
純 水  
イソプロピルアルコール  
実施例3の湿し水(H)で  
使用したアルミ版用  
湿し水濃縮液

22  
80重量部  
20  
1

このブランク・テスト液(J)の液物性を調べたところ、粘度は2.23センチストークス(15℃)であり、新表面生成 $10^{-1}$ 秒後の動的表面張力は36.5dyne/cmであった。

以上、3種類の湿し水について、実施例2で示したのと同様の印刷条件で印刷実技テストを実施し、その結果を<表3>にまとめた。

< 表 3 >

	本発明液(I)	比較液(d)	ブランクテスト(J)
印刷実技性能			
ミィータリングローラーの汚れ	○	×	○
湿し水の着色	○	△	○
ブランケット上のインキ汚れ	○～◎	△～×	○
網点の絡み	○	×	○
調子再現性	○	×	○
湿し装置の水量調整ラチチュード	5.0	2.5	4.5
印刷物の仕上り	○	×	○

10 表の中の◎、○、△、×の評価基準は実施例2の<表2>で示したものと全く同様である。このことから、本発明の湿し水(I)は(d)液に比較して顕著に優れた印刷効果が認められたばかりでなく、イソプロピルアルコールを含有したブランク・テスト液(J)に比べても、同等もしくはそれ以上の性能を有していることを確認することができた。

以上のテスト結果は、湿し水の動的表面張力低下が45 dyne/cm以下であり、かつ湿し水の粘度が2.0センチストークス(15℃)以上であることがIPA代替湿し水としては必須の条件であることを明確に示している。

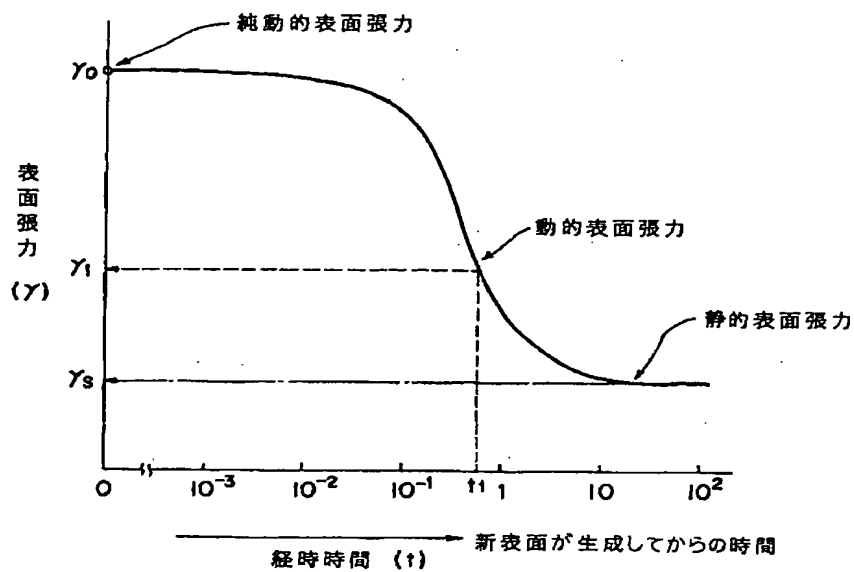
(発明の効果)

本発明の湿し水組成物は、IPAを含まないにもかかわらず、従来のIPA含有湿し水と同等もしくはそれ以上の印刷効果を示し、またIPAを含まないことから環境衛生上、極めて有利である。

【図面の簡単な説明】

第1図は、表面張力の経時変化を説明するための図面である。

【第1図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭54-114302 (J P, A)  
 特表 昭59-502097 (J P, A)  
 特公 昭61-55480 (J P, B 2)